

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064249 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00822 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 2002 (26.01.2002) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 06 348.2 9. Februar 2001 (09.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): SLANY, Michael [DE/DE]; Römerstrasse 12, 67281 Kirchheim (DE). SCHÄFER, Martin [DE/DE]; Kastanienweg 18, 67269 Grünstadt (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, 67157 Wachenheim (DE).

Veröffentlicht:

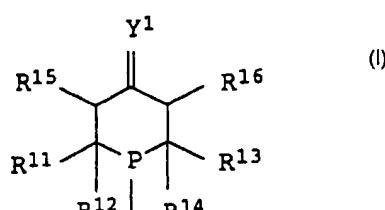
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

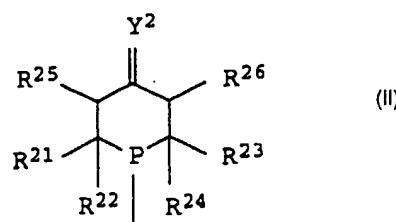
(54) Title: COMPOUND SUITABLE FOR USE AS A CATALYST OR FOR PRODUCING A CATALYST SYSTEM

(54) Bezeichnung: ALS KATALYSATOR ODER ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORSYSTEMS GEEIGNETE VERBINDUNG

L¹ - X - L²



(57) Abstract: The invention relates to a compound of formula (I) wherein X represents a low alkynyl group, an arylene group or an alkarylene group, L₁ has formula (II) wherein Y₁ represents oxygen, sulphur or N-R₁₇, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ independently represent hydrogen, alkyl or aryl, L₂ has formula (III) wherein Y₂ represents oxygen, sulphur or N-R₂₇, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇ independently represent hydrogen, alkyl or aryl wherein L₁ and L₂ can be identical or different. The inventive compound is suitable for use as a catalyst or for producing a catalyst system.



(57) Zusammenfassung: Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I) mit X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe L¹ mit Y¹ Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl L² mit Y² Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl wobei L¹ und L² gleich oder unterschiedlich sein können.

WO 02/064249 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I)

10

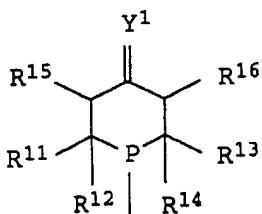


mit

15 X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe

L¹:

20



25

mit

Y1

Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷

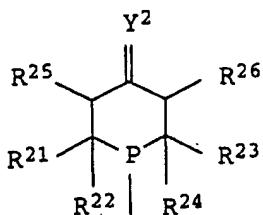
30

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

L²:

35

40



mit

45

Y2

Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷

2

$R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

wobei L^1 und L^2 gleich oder unterschiedlich sein können.

5

Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), die Verwendung einer Verbindung der Formel (I), durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (I) erhältliche als Katalysator geeignete Systeme (VI), sowie Verfahren 10 zur Carbonylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) oder eines Systems der Formel (VI).

Verfahren zur katalytischen Carbonylierung, also der Umsetzung 15 von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung zu einer Säure oder deren Derivate in Gegenwart eines Katalysators, sind allgemein bekannt.

20 So können beispielsweise durch Carbonylierung von n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII) Adipinsäure oder deren Derivate erhalten werden, die in großem Umfang Anwendung bei der Herstellung technisch bedeutender Polymere, insbesondere Polyamide, finden.

25

Verfahren zur Carbonylierung von n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (I) ist bekannt, beispielsweise aus GB-1497046, DE-A-2541640, US 4508660, EP-A-373579, US 4933483, EP-A-450577, US 4257973, WO 2000/14055, EP-A-577204, 30 WO 2000/56695, EP-A-662467 oder WO 2000/42717.

Bei der Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (mit Ausnahme von Ethylen) werden üblicherweise geradkettige und verzweigte Produkte erhalten.

35

Im Falle der Carbonylierung von n-Pentensäure finden nur die geradkettigen Produkte in großem Umfang Anwendung, während die verzweigten Produkte keine oder nur eine mengenmäßig untergeordnete Bedeutung aufweisen.

40

Wünschenswert ist daher ein hohes n/i -Verhältnis bei gleichzeitig hoher Ausbeute. Unter dem n/i -Verhältnis wird das Verhältnis der Selektivität von geradkettigen Produkten zu der Selektivität der verzweigten Produkte verstanden. Die in diesem Zusammenhang im 45 Stand der Technik genannte Linearität bezeichnet die Selektivität

der geradkettigen Produkte. Das n/i-Verhältnis errechnet sich aus der Linearität gemäß der Gleichung

$$\text{n/i-Verhältnis} = \text{Linearität [%]} / (100 \% - \text{Linearität [%]})$$

5

Unbefriedigend bei den genannten Verfahren ist das n/i-Verhältnis bei gleichzeitig hoher Ausbeute.

So wird gemäß US 4933483, Beispiel 6, ein n/i-Verhältnis von 24 (Linearität 96 %) bei einer Ausbeute von nur 70 % erreicht.

10

WO 98/42717 offenbart in Beispiel 7 eine Ausbeute von 84 % (Umsatz 100 %, Selektivität 84 %); allerdings beträgt das n/i-Verhältnis nur 5,25 (84 % lineares Produkt, Rest 16 % verzweigtes Produkt).

15

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine als Katalysator geeignete oder zur Herstellung eines als Katalysator geeigneten Systems geeignete Verbindung bereitzustellen, die die genannten Nachteile auf technisch einfache und wirtschaftliche

20 Weise vermeidet.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Verbindung der Formel (I), ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), die Verwendung einer Verbindung der Formel (I), durch Umsetzung 25 mit einer Verbindung der Formel (I) erhältliche als Katalysator geeignete Systeme (VI), sowie Verfahren zur Carbonylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) oder eines Systems der Formel (VI) gefunden.

30

Erfindungsgemäß weist die Verbindung der Formel (I) die Struktur



35 auf.

Als X kommt eine niedere Alkylengruppe, vorzugsweise eine solche mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Resten L¹ und L², besonders bevorzugt Methylen,

40 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, eine Arylengruppe, vorzugsweise 1,2-Phenyl, 1,3-Phenyl, 1,4-Phenyl oder eine Alkarylengruppe, vorzugsweise 1,2-Benzyliden, 1,3-Benzyliden, 1,4-Benzyliden, 1,2-Xylylid, 1,3-Xylylid, 1,4-Xylylid in Betracht.

45

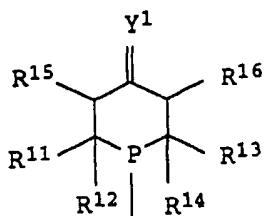
In einer bevorzugten Ausführungsform kann man eine niedere Alkylengruppe, vorzugsweise eine solche mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Resten L¹ und L², besonders bevorzugt Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 5 1,4-Butylen einsetzen.

Die Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe kann Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 10 wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise trägt sie keinen Substituenten.

In der Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe können 15 ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wobei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in der Arylengruppe, Alkylengruppe oder Alkarylengruppe Kohlenstoff nicht 25 durch Heteroatome substituiert.

Als L¹ kommt eine Struktur der Formel

30



35

in Betracht.

In dieser Formel stellt Y¹ Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷, 40 vorzugsweise Sauerstoff, dar.

Als Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ kommen unabhängig von- einander Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit einem bis 6, insbesondere einem bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aryl, wie 45 Phenyl, p-Tolyl in Betracht.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl einsetzen.

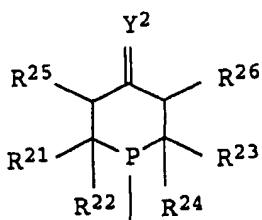
5

Die Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ können unabhängig von einander Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise tragen sie keinen Substituenten.

In den Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ können unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wo 15 bei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispiels- 20 weise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in den Gruppen R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ Kohlenstoff nicht durch Heteroatome substituiert.

25 Als L² kommt eine Struktur der Formel

30



35 in Betracht.

In dieser Formel stellt Y² Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷, vorzugsweise Sauerstoff, dar.

40 Als Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ kommen unabhängig von einander Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit einem bis 6, insbesondere einem bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aryl, wie Phenyl, p-Tolyl in Betracht.

45

6

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl einsetzen.

5

Die Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ können unabhängig von einander Substituenten tragen, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy, vorzugsweise tragen sie keinen Substituenten.

In den Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ können unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium, ersetzt sein, wobei das Heteroatom oder die Heteroatome unabhängig voneinander und unabhängig von der restlichen Struktur von X der jeweiligen Wertigkeit entsprechend Substituenten, wie Wasserstoff, wie Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, wie Arylgruppen, beispielsweise Phenyl, p-Tolyl, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Aryloxy tragen können. Vorzugsweise ist in den Gruppen R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ Kohlenstoff nicht durch Heteroatome substituiert.

25

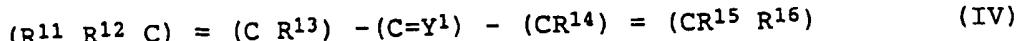
Die Reste L¹ und L² können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Die Herstellung einer Verbindung der Formel (I) kann vorteilhaft erfolgen, indem man eine Verbindung der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (IV)

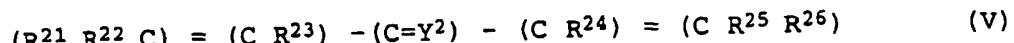
35



und einer Verbindung der Formel

(V)

40



umgesetzt, wobei R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, Y¹, Y² und X die oben genannten Bedeutungen haben.

45

Als für die Herstellung vorteilhafte Verfahrensbedingungen können die Verfahrensbedingungen zur Herstellung von 4-Phosphorinanonen gemäß: Richard P. Welcher and Nancy E. Day, J. Am. Chem. Soc., 27 (1962) 1824-1827 angewandt werden.

5

Verbindungen der Formel (I) können als einzelne Substanz oder als Gemisch als Katalysator oder als Bestandteil eines als Katalysator geeigneten Systems verwendet werden.

10 So kommt die Verwendung eines Katalysators, der eine Verbindung der Formel (I) enthält, in einem Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (IX) in Betracht.

15

Ein als Katalysator geeignetes System (VI) kann vorteilhaft erhältlich sein durch Umsetzung von

a) einer Quelle für ein Metall-Ion eines Metalls (VII) der 8.

20 Nebengruppe des Periodensystems der Elemente

mit

b) einer Verbindung der Formel (I) wie oben beschrieben.

25

Als Metall (VII) kommt ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, vorzugsweise Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, insbesondere Palladium, in Betracht, sowie 30 deren Gemische.

Als Quelle für ein Metall-Ion eines solchen Metalls kann man vorteilhaft Salze solcher Metalle mit, oder Verbindungen, in denen ein solches Metall schwach koordinativ mit ein Anion verbunden 35 ist, die sich ableiten von Mineralsäuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, vorteilhaft C₁-C₁₂-Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Sulfonsäure, wie Methansulfonsäure, Chlorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, 40 Naphthalinsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, t-Butylsulfonsäure, 2-Hydroxypropansulfonsäure, sulfonierte Ionentauscher, Halogenpersäuren, wie Perchlorsäure, Perfluorierte Carbonsäuren, wie Trifluoressigsäure, Nonafluorbutansulfonsäure, Trichloressigsäure, Phosphonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, 45 phosphonsäure, Säuren, die sich ableiten aus der Wechselwirkung

von Lewis-Säuren mit Broensted-Säuren, Anionen, wie Tetraphenylborat und Derivate hiervon, oder deren Gemische einsetzen.

Ebenso können Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden, in denen ein solches Metall nullwertig mit leicht abtrennbaren Liganden vorliegt, wie beispielweise Tris(dibenzylidenaceton)palladium, Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, Bis(tri-o-tolylphosphan)palladium.

10 Vorteilhaft kommen dabei solche Verbindungen der Formel (I) in Betracht, die bei der Umsetzung mit einem Metall (VII) oder Metall-Ion (VII) chelatisierende Wirkung zeigen.
Das molare Verhältnis von Verbindung (I) zu Metall (VII) kann in einem weiten Bereich gewählt werden. Vorteilhaft kommt ein
15 Verhältnis im Bereich von 0,5 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 5 mol/mol in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Katalysatorsystem
20 erhältlich in Gegenwart einer Anionenquelle (IX).

Als Anionenquelle können Verbindungen eingesetzt werden, die das Anion bereits enthalten, wie Salze, oder Verbindungen, die durch chemische Reaktion, wie heterolytische Bindungsspaltung, ein Anion freisetzen können, eingesetzt werden.

25 Geeignete Anionenquellen sind beispielsweise aus EP-A-495 547 bekannt.

Als Anionenquelle (IX) kann man vorteilhaft Verbindungen einsetzen, die in der Lage sind, unter Abspaltung eines H^+ -Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, vorteilhaft C_1-C_{20} -Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, 2,6-Dichlorbenzoesäure, 9-Anthracencarbonsäure, Pivalinsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,2,3-Benzoltricarbon-
30 säure-1,3-Diester, 2-Ethoxy-1-naphthalincarbonsäure, 2,6-Dimethoxybenzoesäure, 5-Cyanvaleriansäure, Sulfonsäure, wie Methansulfonsäure, Chlorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, t-Butylsulfon-
35 säure, 2-Hydroxypropansulfonsäure, sulfonierte Ionentauscher, Halogenpersäuren, wie Perchlorsäure, Perfluorierte Carbonsäuren, wie Trifluoressigsäure, Nonafluorbutansulfonsäure, Trichloressigsäure, Phosphonsäuren, wie Benzolphosphonsäure, Säuren, die sich
40 ableiten aus der Reaktion von Lewis-Säuren, wie BF_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , TaF_5 oder NbF_5 , mit einer Broensted Säure, wie HF

(beispielsweise Fluorosilikatsäure, HBF_4 , HPF_6 , HSbF_6 , Tetraphenylborsäure und Derivate hiervon) oder deren Gemische.

Unter den Verbindungen (IX), die in der Lage ist, unter Abspaltung eines H^+ -Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen, sind diejenigen bevorzugt, die einen pK_a -Wert von höchstens 3,5, insbesondere höchstens 2 aufweisen.

Das molare Verhältnis von Verbindung (IX) zu Metall (VII) ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft kann das molare Verhältnis von Verbindung (IX) zu Metall (VII) im Bereich von 0,5 bis 100, vorzugsweise 1 bis 20 mol/mol liegen.

Erfnungsgemäß kann in einem Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysatorsystems ein Katalysator eingesetzt werden, der ein System (VI) enthält, vorzugsweise aus ihm besteht.

Als Verbindung (X) können grundsätzlich intern und terminal olefinisch ungesättigte Verbindungen ohne Beschränkung eingesetzt werden. Verbindung (X) kann einfach oder mehrfach, wie zweifach oder dreifach, vorzugsweise einfach, olefinisch ungesättigt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann als olefinisch ungesättigte Verbindung vorteilhaft ein substituiertes oder unsubstituiertes Alken oder Cycloalken, vorzugsweise mit 2 bis 30, insbesondere 2 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Molekül sein. Das Alken oder Cycloalken kann substituiert sein beispielsweise mit einem oder mehreren Halogenatomen, Cyano-, Ester-, Carboxy-, Amino-, Amido-, Nitril-, Alkoxy-, Aryl- oder Thioalkoxy-Gruppen. Beispiele für olefinisch ungesättigte Verbindungen (X) sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, die isomeren Pentene, Hexene, Octene, wie 1-Octen, 2,4,4-Timethyl-1-penten, 2,4,4-Trimethyl-2-penten, und Dodecene, 1,5-Cyclooctadien, Cyclododecen, Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, N,N-Dialkylacrylamid, Acrylaldehyd, Methylmethacrylat, die isomeren Pentensäuren, die isomeren Pentensäuremethylester, die isomeren Pentennitrile, Vinylchlorid, Ethylvinylketon, Allylchlorid, Methylallylether, Styrol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als Verbindung (X) eine gegebenenfalls substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung mit mindestens einer terminalen olefinischen Bindung, insbesondere ein gegebenenfalls substituiertes alpha-Olefin, in Betracht. Bevorzugte gegebenenfalls substituierte

10

olefinisch ungesättigte Verbindungen können dargestellt werden durch die Formel (XIII)



5

In der Y^3 für Wasserstoff oder eine Hydrocarbylgruppe und Y^4 für Wasserstoff oder einen elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie Carboxy, Nitril, Formyl, Amino, Halogen oder Substituenten der Formel Y^5-R^{41} stehen, wobei Y^5 für eine 10 Einfachbindung oder die Funktionalität $-CO-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-NH-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-O-$ oder $-S-$ steht und R^{41} für eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- oder heterocyclische Gruppe. Als Alkylgruppe kommt vorteilhaft eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe, insbesondere eine C_1 bis C_6 -Alkyl- 15 Gruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl und n-Hexyl, in Betracht. Als Cycloalkylgruppe kann vorteilhaft eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl, eingesetzt werden. Die Alkenyl- und Cycloalke- 20 ny-Gruppen können vorteilhaft die gleiche Zahl an Kohlenstoff- atomen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in irgend- einer Position aufweisen. Die Arylgruppe kann vorteilhaft eine Phenyl- oder Naphthylgruppe sein. Die heterocyclische Gruppe sollte vorzugsweise 3 bis 12 Atome einschließlich 1, 2 oder 3 Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, aufweisen.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Ver- bindung (X) Nukleophile mit einem beweglichen Wasserstoff einset- zen, einschließlich Alkensäure-Derivate, wie Alkensäuren, Alken- 30 säureanhydride, Alkensäureamide, Alkensäurenitrile oder Alkensäu- reester. Die Säuregruppe kann sich in direkter Nachbarschaft zur olefinischen Doppelbindung befinden, beispielsweise ein 2-Alken- säure-Derivat darstellen. Die Alkenylgruppe der Alkensäure kann substituiert oder unsubstituiert, vorzugsweise unsubstituiert sein, wie Vinyl, 1-Propenyl, 1-Butenyl, 1-Pentenyl oder 35 1-Hexenyl, und vorteilhaft 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. In Betracht kommen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Butensäure, 2-Pentensäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Bu- 40 tennitril, 2-Pentennitril, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Butenamid, 2-Pentenamid, N-substituiertes Acrylamid, N-substituiertes Meth- acrylamid, N-substituiertes 2-Butenamid, N-substituiertes 2-Pen- tenamid oder Ester der genannten Alkensäuren. Die N-Substituenten der Amidgruppe und die O-Substituenten der Estergruppe können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch, unsubstituiert oder substituiert, sein und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoff- 45 atome aufweisen. Beispiele hierfür sind Methylacrylat, Ethyl- acrylat, Phenylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butyl- acrylat, i-Butylacrylat, t-Butylacrylat, s-Butylacrylat, die

entsprechenden Methacrylate, 2-Butenate, 2-Pentenate, N,N-Dimethylacrylamid und die entsprechenden Methacrylamide, 2-Butenamide und 2-Pentenamide.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Verbindung (X) ein unsubstituiertes alpha-Olefin in Gegenwart eines Nukleophils mit einem beweglichen Wasserstoff carbonylieren unter Erhalt eines Esters oder einer anderen Carbonylverbindung.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Verbindung (X) n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII)



einsetzen, wobei im Sinne der vorliegenden Erfindung hierunter 15 auch Gemische solcher Verbindungen verstanden werden.

Als Rest R^{31} kommt -CN oder COOR^{32} in Betracht, wobei R^{32} Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl, vorteilhaft Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n- 20 Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl sein kann.

Falls R^{32} eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, kann diese 25 Substituenten, wie funktionelle Gruppen oder weitere Alkyl- oder Arylgruppen tragen. Vorzugsweise trägt R^2 im Falle einer Alkyl- oder Aryl-Gruppe keine Substituenten.

Als n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII) kommen 30 grundsätzlich alle Isomeren, wie cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- und 4-Isomer, sowie deren Gemische in Betracht. Solche Gemische können den gleichen oder unterschiedliche Reste R^{31} aufweisen. Bevorzugt sind solche Gemische, die den gleichen Rest R^{31} aufweisen.

35 Vorteilhaft kommt der Einsatz von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentennitril sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentennitril, also die Summe aus cis-3-Pentennitril und 40 trans-3-Pentennitril, enthalten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz 45 von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentensäure sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentensäure, also die Summe aus cis-3-Pentensäure und trans-3-Pentensäure, enthalten.

12

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz von cis-2-, trans-2-, cis-3-, trans-3- oder 4-Pentensäuremethylester sowie deren Gemische in Betracht. Bevorzugt sind dabei solche Gemische, die mindestens 80 Gew.-% 3-Pentensäuremethylester, 5 also die Summe aus cis-3-Pentensäuremethylester und trans-3-Pentensäuremethylester, enthalten.

Pentensäure und deren Derivate gemäß Formel (XII) können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Addition von 10 Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung oder von Cyanwasserstoff an Butadien in Gegenwart eines Katalysators, erhalten werden.

Das molare Verhältnis von Metall (VII) zu Verbindung (X) ist an 15 sich nicht kritisch. Als vorteilhaft hat sich ein molares Verhältnis von Metall (VII) zu Verbindung (X) im Bereich von 10⁻⁷:1 bis 10⁻¹:1, vorzugsweise 10⁻⁶:1 bis 10⁻²:1 erwiesen.

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid um. Dabei kann Kohlenmonoxid als reine Verbindung oder in 20 Gegenwart von Gasen, die das erfundungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht nachteilig beeinflussen, insbesondere sich inert verhalten, eingesetzt werden. Als solche Inerte kommen beispielsweise Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und die Edelgase, wie Argon, in Betracht.

Vorteilhaft kann das molare Verhältnis von Verbindung (X) zu Kohlenmonoxid mindestens 1:1, vorzugsweise mindestens 3:1, insbesondere mindestens 5:1 betragen, vorzugsweise im Bereich von 30 5:1 bis 50:1, besonders bevorzugt im Bereich von 7:1 bis 15:1 liegen. Führt man das erfundungsgemäße Verfahren bei molaren Verhältnissen von Verbindung (I) zu Kohlenmonoxid kleiner als 5:1, insbesondere kleiner als 3:1, speziell kleiner 1:1 durch, so kann dies zu einer raschen Verschlechterung der Eigenschaften des 35 Katalysatorsystems führen.

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung der Formel (X) mit einer 40 eine Hydroxyl-Gruppe enthaltenden Verbindung (XI) um. Im Sinne der vorliegenden Erfundung werden unter Verbindung (XI) einzelne Verbindungen (XI) wie auch Gemische verschiedener solcher Verbindungen verstanden.

Die Art von Verbindung (XI) bestimmt mindestens teilweise das 45 Endprodukt des vorliegenden Verfahrens. Setzt man Wasser als Verbindung (XI) ein, so erhält man die entsprechende Säure, während bei Einsatz eines Alkohols, wie eines Alkanols, der entsprechende Ester erhalten wird. Als Alkohol kommen primäre, sekundäre oder

tertiäre, vorzugsweise primäre, Alkohole in Betracht, vorteilhaft C₁-C₃₀-Alkanole, die gegebenenfalls Substituenten tragen können, wie eine oder mehrere Halogen-, Nitril-, Carbonyl-, Alkoxy- oder Aryl-Gruppen. Vorteilhaft kommen als Alkanol Methanol, Ethanol, 5 n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, i-Octanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythriol, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol, 10 i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol oder Ethanol, insbesondere Methanol in Be- tracht.

Das molare Verhältnis von Verbindung (X) zu Verbindung (XI) ist 15 an sich nicht kritisch und kann in einem weiten Bereich liegen, vorteilhaft im Bereich von 0,001:1 bis 100:1 mol/mol.

Das Katalysatorsystem kann vor dem Einsatz in dem erfindungs- gemäßen Verfahren oder in dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst 20 hergestellt werden.

Stellt man das Katalysatorsystem in dem erfindungsgemäßen Verfah- ren selbst her, so hat sich der Einsatz von solchen Verbindungen von Metall (III) als vorteilhaft erwiesen, die in dem Reaktions- 25 gemisch soweit löslich sind, daß sie mit den anderen Komponenten ein aktives Katalysatorsystem bilden können.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem kann in homogener oder heterogener, vorzugsweise homogener Phase 30 eingesetzt werden.

Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft in flüssiger Phase erhal- ten werden. Die flüssige Phase kann dabei durch eine oder mehrere der Komponenten, aus denen das Katalysatorsystem erhältlich ist 35 oder erhalten wurde, gebildet werden. Ebenso ist es möglich, die flüssige Phase durch ein anorganisches oder organisches, vorzugs- weise organisches flüssiges Verdünnungsmittel bereitzustellen.

Als flüssiges Verdünnungsmittel kommen vorteilhaft aprotische 40 flüssige Verdünnungsmittel in Betracht, wie Ether, beispielsweise Diethylether, Dimethylether, Dimethylether von Ethylenglykol, Di- methylether von Diethylether, Tetrahydrofuran, Polyether, funktonalisierte Polyether, Anisol, 2,5,8-Trioxanonan, Diiso- propylether, Diphenylether, wie Aromaten, einschließlich haloge- 45 nierter Aromaten, beispielsweise Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xy- lol, p-Xylool, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, p- Dichlorbenzol, wie Alkane, einschließlich halogenierter Alkane,

14

beispielsweise Hexan, Heptan, 2,2,3-Trimethylpentan, Methylen-dichlorid, Tetrachlormethan, wie Nitrile, beispielsweise Benzonitril, Acetonitril, wie Ester, beispielsweise Methylbenzoat, Methylacetat, Dimethylphthalat, Butyrolacton, wie Sulfone, 5 beispielsweise Diethylsulfon, Diisopropylsulfon, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid ("Sulfolan"), 2-Methyl-sulfolan, 3-Methyl-sulfolan, 2-Methyl-4-butyl-sulfolan, wie Sulfoxide, beispielsweise Dimethylsulfoxid, wie Amide, einschließlich halogenierter Amide, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidin, 10 Iidon, wie Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methyl-isobutyl-keton, sowie deren Gemische.

Besonders bevorzugt sind solche flüssigen Verdünnungsmittel, deren Siedepunkt höher ist als der Siedepunkt des nach dem 15 erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen jeweiligen Produkts. Hierdurch kann die Abtrennung des Produkts von der restlichen Reaktionsmischung, beispielsweise durch Destillation, erleichtert werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C, vorzugsweise 40 bis 200°C, besonders bevorzugt 70 bis 170°C, insbesondere 80 bis 140°C, durchgeführt werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft bei einem Gesamtdruck von $1 \cdot 10^5$ bis $200 \cdot 10^5$ Pa, vorzugsweise $5 \cdot 10^5$ bis $70 \cdot 10^5$ Pa, insbesondere $6 \cdot 10^5$ bis $20 \cdot 10^5$ Pa, durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich, diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt werden.

Das Verfahrensprodukt kann von den anderen Komponenten nach an sich bekannten Verfahren, wie Extraktion oder Destillation, abgetrennt werden.

35 Durch das hohe *n/i*-Verhältnis des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der nachfolgende Reinigungsaufwand deutlich reduziert, da weniger unerwünschte Nebenprodukte erhalten werden.

40 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die restlichen Komponenten, die das Katalysatorsystem enthalten, in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden können. Dabei kann gewünschtenfalls neuer Katalysator zugesetzt werden.

45

Beispiele

15

Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

Beispiel 1

5 14,6 g (0,106 mol) 2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-on ("Phoron") und
5,0 g (0,053 mol) 1,2-Bisphosphinoethan wurden in einem Schlen-
krohr zusammengegeben und für 20 Stunden bei 120°C gerührt. Dabei
bildete sich ein hellgelber Feststoff, der zweimal mit je 20 ml
Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde
10 unter Erhalt eines weißen Pulvers. Die Charakterisierung des Pro-
dukts erfolgte mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und GC/MS.

Ausbeute: 18,2 g entsprechend 93 % der Theorie

15

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt
1,2-Bisphosphinoethan 5,7 g (0,053 mol) 1,3-Bisphosphinopropan
20 eingesetzt.

Ausbeute: 18,7 g entsprechend 92 % der Theorie

Beispiel 3

25

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt
1,2-Bisphosphinoethan 6,5 g (0,053 mol) 1,3-Bisphosphinopropan
eingesetzt.

30 Ausbeute: 19,9 g entsprechend 94 % der Theorie

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt
35 1,2-Bisphosphinoethan 7,5 g (0,053 mol) 1,2-Bisphosphinobenzol
eingesetzt.

Ausbeute: 19,9 g entsprechend 86 % der Theorie

40 Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 2 g (0,021
mol) 1,2-Bisphosphinoethan und 10 g (0,0427 mol) Dibenzylidenace-
ton eingesetzt.

45

Ausbeute: 11,0 g entsprechend 92 % der Theorie

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurden statt 1,2-Bisphosphinoethan 2,3 g (0,021 mol) 1,3-Bisphosphinopropan 5 eingesetzt.

Ausbeute: 11,1 g entsprechend 90 % der Theorie

Herstellung von Systemen der Formel (VI)

10

Beispiel 7

8,5 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1 wurde in 50 ml Aceton gelöst und zu einer Lösung von Palladium-di-acetat in 50 ml Aceton langsam zugetropft. Sofort fiel ein gelber Feststoff aus, der mittels einer Fritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 13,2 g entsprechend 96 % der Theorie.

20 Beispiel 8

Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch wurde statt 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan 8,8 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2 eingesetzt.

25

Ausbeute: 13,5 g entsprechend 96 % der Theorie

Beispiel 9

30 Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, jedoch wurde statt 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan 9,2 g (0,023 mol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)butan gemäß Beispiel 3 eingesetzt.

Ausbeute: 13,8 g entsprechend 96 % der Theorie

35

Carbonylierung von Ethen

Beispiel 10

40 28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 94 mg (0,5 mmol) p-Tolulsulfonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1:1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav

17

abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5

Beispiel 11

28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 60 mg (0,6 mmol) 10 Methansulfonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 15 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1:1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

20 Beispiel 12

28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 410 mg (23 mmol) Wasser und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven 25 mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 140°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1:1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abge- 30 kühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 13

35

28 mg (0,12 mmol) Palladium-di-acetat, 81 mg (0,22 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 245 mg (0,1 mmol) 9-Anthracencarbonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Ver- 40 schließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 140°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1:1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch 45 gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

18

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 14

5 36 mg (0,06 mmol) System Gemäß Beispiel 7, 30 mg (0,3 mmol) Methansulfonsäure und 150 ml n-Butanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 10 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) bei einem molaren Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Ethen von 1:1 eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

Bei- spiel	Umsatz n-Butanol [%]	TOF [hr ⁻¹]	Selektivität	Propionsäureester [%]
10	80	10950	>99	
11	95	12900	>99	
12	50	6840	>99	
13	45	6150	>99	
14	98	26700	>99	

25

Tabelle 1

TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt / mol Katalysator/ Stunde)

30 Carbonylierung von 3-Pentennitril

Beispiel 15

70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 230 mg (0,62 mmol) 35 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 590 mg (3,1 mmol) p-Toloulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 40 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

45 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 16

70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 240 mg (0,62 mmol) 1,3-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2, 590 mg (3,1 mmol) 5 p-Toloulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. 10 Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

Beispiel 17

123 mg (0,2 mmol) System (VI) gemäß Beispiel 8, 380 mg (2,0 mmol) p-Toloulsulfonsäure, 80 ml (830 mmol) 3-Pentennitril und 34 ml 20 Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt entspannt und der 25 Flüssigaustausch gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

Bsp.	Umsatz an 3-PN [%]	TOF [hr ⁻¹]	Carbonylierungs- Selektivität [%]	n-Selektivi- tät [%]
15	70	1705	91	80,5
16	94	2500	>99	97,2
17	95	3900	>99	98,3

Tabelle 2

40 3-PN: 3-Pentennitril

TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt / mol Katalysator/ Stunde)

Carbonylierung von 3-Pentensäuremethylester

45

Beispiel 18

20

70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 230 mg (0,62 mmol) 1,2-Bis(4-phosphorinon)ethan gemäß Beispiel 1, 590 mg (3,1 mmol) p-Toloulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Be-
5 gasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt ent-
spannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es
10 wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 19

15

70 mg (0,31 mmol) Palladium-di-acetat, 240 mg (0,62 mmol) 1,3-Bis(4-phosphorinon)propan gemäß Beispiel 2, 590 mg (3,1 mmol) p-Toloulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Be-
20 gasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt ent-
spannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es
25 wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 20

30

123 mg (0,2 mmol) System (VI) gemäß Beispiel 8, 380 mg (2,0 mmol) p-Toloulsulfonsäure, 102 ml (840 mmol) 3-Pentensäuremethylester und 34 ml Methanol wurden in einen 400 ml-Glasautoklaven mit Be-
gasungsrührer gegeben. Nach dem Verschließen wurde bis zu einem Druck von 4 bar ($4 \cdot 10^5$ Pa) Kohlenmonoxid aufgepreßt. Der Autoklav wurde auf 90°C erhitzt und der Gesamtdruck auf 7 bar ($7 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt. Nach einer Stunde wurde der Autoklav abgekühlt ent-
spannt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch untersucht. Es wurde keine Palladiumabscheidung beobachtet.

35

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

45

21

Bsp.	Umsatz an 3-PSE [%]	TOF [hr ⁻¹]	Carbonylierungs- Selektivität [%]	n-Selektivi- tät [%]
18	71	1770	92	80,6
19	95	2550	>99	97,5
5 20	96	3990	>99	98,4

Tabelle 3

3-PSE: 3-Pentensäuremethylester

10 TOF: Turn-over-frequency (mol Produkt / mol Katalysator/ Stunde)

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems
 5 geeignete Verbindung der Formel (I)

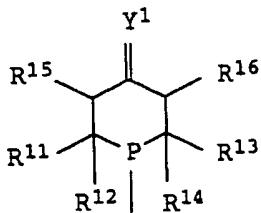


mit

10 X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe

L¹:

15



20

mit

25 Y¹

Sauerstoff, Schwefel
 oder N-R¹⁷

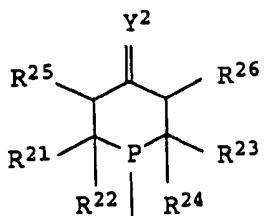
R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷

unabhängig voneinander
 Wasserstoff, Alkyl
 oder Aryl

30

L²:

35



40

mit

45 Y²

Sauerstoff, Schwefel
 oder N-R²⁷

23

$R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}$ unabhängig voneinander
Wasserstoff, Alkyl oder
Aryl

5 wobei L^1 und L^2 gleich oder unterschiedlich sein können.

2. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, wobei L^1 und L^2 gleich sind.

10 3. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, wobei X eine niedere Alkylengruppe ist.

4. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylen,
15 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen.

5. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Y^1 und Y^2 Sauerstoff sind.

20 6. Verbindung der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$ und R^{27} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl.

25 7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)

30
$$H_2P - X - PH_2 \quad (II)$$

mit einer Verbindung der Formel (IV)

$$(R^{11} R^{12} C) = (C R^{13}) - (C=Y^1) - (CR^{14}) = (CR^{15} R^{16}) \quad (IV)$$

35 und einer Verbindung der Formel (V)

$$(R^{21} R^{22} C) = (C R^{23}) - (C=Y^2) - (C R^{24}) = (C R^{25} R^{26}) \quad (V)$$

40 umgesetzt, wobei $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$, Y^1 , Y^2 und X die in den Ansprüchen 1 bis 6 genannten Bedeutungen haben.

45 8. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Katalysator oder Bestandteil eines als Katalysator geeigneten Systems.

24

9. Als Katalysator geeignetes System (VI), erhältlich durch Umsetzung von

- einer Quelle für ein Metall-Ion eines Metalls (VII) der 5 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit
- einer Verbindung der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 10 bis 6.

10. System (VI) nach Anspruch 9, wobei Metall (VII) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium und Iridium.

15 11. System (VI) nach Anspruch 9 oder 10, wobei man als Metall (VII) Palladium einsetzt.

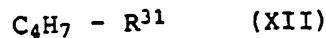
12. System (VI) nach den Ansprüchen 9 bis 11, erhältlich in Gegenwart einer Anionenquelle (IX).

20 13. System (VI) nach Anspruch 13, wobei man als Anionenquelle (IX) eine Verbindung einsetzt, die in der Lage ist, unter Abspaltung eines H⁺-Ions ein Anion zur Verfügung zu stellen.

25 14. Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Verbindung der 30 Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält.

15. Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit Kohlenmonoxid und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart eines Katalysatorsystems, 35 dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein System der Formel (VI) gemäß den Ansprüchen 8 bis 14 enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei man als Verbindung 40 der Formel (X) n-Pentensäure oder deren Derivate der Formel (XII)



45 wobei R³¹: -CN oder COOR³² mit R³² Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

25

einsetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 17, wobei R³² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl,
5 i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei man als Verbindung der Formel (XII) zu mindestens 80 Gew.-% 3-Penten-nitril einsetzt.

10 19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, wobei man als Verbindung der Formel (XII) zu mindestens 80 Gew.-% 3-Pentensäuremethylester einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064249 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/24,
C07F 9/6568, C07C 67/38, C07F 9/50

[DE/DE]; Römerstrasse 12, 67281 Kirchheim (DE).
SCHÄFER, Martin [DE/DE]; Kastanienweg 18, 67269
Grünstadt (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer
Strasse 10, 67157 Wachenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00822

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2002 (26.01.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 06 348.2 9. Februar 2001 (09.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

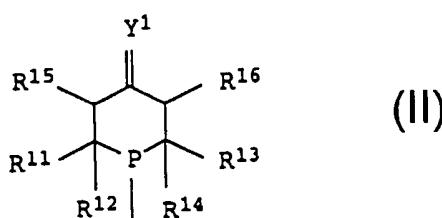
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SLANY, Michael

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

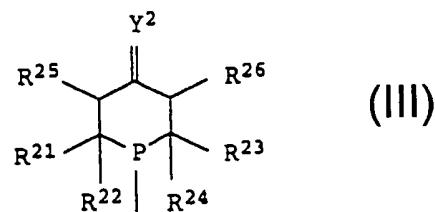
(54) Title: COMPOUND SUITABLE FOR USE AS A CATALYST OR FOR PRODUCING A CATALYST SYSTEM DERIVED
FROM A BIS-PHOSPHORINANE

(54) Bezeichnung: ALS KATALYSATOR ODER ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORSYSTEMS GEEIGNETE VER-
BINDUNG ABGELEITET VON EINEM BIS-PHOSPHORINAN

L¹ - X - L² (I)



(57) Abstract: The invention relates to a compound of formula (I) wherein X represents a low alkylene group, an arylene group or an alkarylene group, L¹ has formula (II) wherein Y¹ represents oxygen, sulphur or N-R¹⁷, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ independently represent hydrogen, alkyl or aryl, L² has formula (III) wherein Y² represents oxygen, sulphur or N-R²⁷, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ independently represent hydrogen, alkyl or aryl wherein L¹ and L² can be identical or different. The inventive compound is suitable for use as a catalyst or for producing a catalyst system.



(57) Zusammenfassung: Als Katalysator oder zur Herstellung eines Katalysatorsystems geeignete Verbindung der Formel (I) mit X: niedere Alkylengruppe, Arylengruppe oder Alkarylengruppe L¹ mit Y¹ Sauerstoff, Schwefel oder N-R¹⁷, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl L² mit Y² Sauerstoff, Schwefel oder N-R²⁷, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl wobei L¹ und L² gleich oder unterschiedlich sein können.

WO 02/064249 A3



TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 20. März 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J31/24 C07F9/6568 C07C67/38 C07F9/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 177 044 A (VAN DOORN JOHANNES A ET AL) 5 January 1993 (1993-01-05) column 3, line 62 -column 4, line 30 column 2, line 58 -column 3, line 47 claims 1-8,13-17	1-6,9-13
Y	---	7
A		8,14-19
P,X	WO 02 00669 A (BASF AG ;PAPP RAINER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD (DE)) 3 January 2002 (2002-01-03) claims 2,4 page 48, line 25 -page 49, line 16; claims 16-20 page 62, line 4,5; claims 23-25 page 23, line 26-31	1-6, 8-12,14, 15
Y	---	7
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

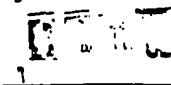
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2002

Date of mailing of the international search report



Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WELCHER R P ET AL: "4-PHOSPHORINANONES II" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 27, May 1962 (1962-05), pages 1824-1827, XP001021630 ISSN: 0022-3263 cited in the application the whole document	1-6
Y	---	7
A	GB 963 418 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8 July 1964 (1964-07-08) the whole document	1-6
Y	---	7
A	US 3 496 204 A (WINKLE JOHN L VAN ET AL) 17 February 1970 (1970-02-17) column 2, line 64 -column 3, line 3 column 3, line 34-52 column 3, line 68 -column 4, line 25 column 5, line 17-22 column 4, line 26-56 column 1, line 28-33 column 7, line 65-73 examples 1-9; table	1,5-9, 12,14-19
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 198705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1987-034019 XP002207576 & JP 61 291532 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL.), 22 December 1986 (1986-12-22) abstract page 3	1,5-7,9, 10
A	--- DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS [Online] ASINGER, F. ET AL.: "Joint action of elementary sulfur and gaseous ammonia on ketones. LXIII. Action of sulfur and ammonia on cyclic ketones. 7. The action of sulfur and ammonia on 1-phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on" retrieved from STN Database accession no. 1969:11769 XP002207575 abstract; figure & MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, vol. 99, no. 5, 1968, pages 1695-1704, ---	1-7
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00822

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 24444 A (BERENS ULRICH ;CHIROTECH TECHNOLOGY LTD (GB)) 20 May 1999 (1999-05-20) page 5; claim 10 ---	7
A	VEEN VAN DER L A ET AL: "NEW PHOSPHACYCLIC DIPHOSPHINES FOR RHODIUM-CATALYZED HYDROFORMYLATION" ORGANOMETALLICS, WASHINGTON, DC, US, vol. 18, no. 23, 8 November 1999 (1999-11-08), pages 4765-4777, XP000964505 ISSN: 0276-7333 Schemata 1, 2 abstract; figures 2,3 ---	9,10,12
A	EP 0 646 588 A (HOECHST AG) 5 April 1995 (1995-04-05) page 2, line 37 -page 3, line 34 page 4, line 1-16; claim 12 ---	9,10,12
A	WO 00 14055 A (BASF AG ;SLANY MICHAEL (DE); SCHAEFER MARTIN (DE); SCHULZ MICHAEL) 16 March 2000 (2000-03-16) cited in the application page 3, line 36 -page 5, line 8 examples 1,3,4 claims 1-5 ---	8-19
A	WO 96 19434 A (EASTHAM GRAHAM RONALD ;TOOZE ROBERT PAUL (GB); ICI PLC (GB); WANG) 27 June 1996 (1996-06-27) the whole document ---	8-15
A	US 5 179 225 A (DRENT EIT ET AL) 12 January 1993 (1993-01-12) the whole document -----	8-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/00822

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see additional sheet other data PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of I.2

The current Claim 8 relates to a general use of the compounds of Formula (I) as "catalysts", yet the application provides support by the description (PCT Article 5) for only one use. In the present case Claim 8 lacks the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. The also claims lack the necessary clarity (PCT Article 6) because the scope of protection sought is unclear owing to the imprecisely defined terms "catalyst" and "component of a system suitable as a catalyst", which are time-variably subject to technical progress. Therefore, the search was directed to the part of Claim 8 that appears clear, supported or disclosed in the above sense, that is

the defined use **exclusively** in a method of carbonylating olefinically unsaturated compounds (X) by reacting a compound of Formula (X) with CO and a compound (XI) containing a hydroxyl group.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely

1. Claims 1-7

concerning compounds of Formula (I) and their preparation.

2. Claims 9-13

concerning systems (VI) suitable as catalyst, produced by reacting a source of metal ions from subgroup VIII of the periodic table with a compound of Formula (I).

3. Claims 8 and 14-19

concerning a method of carbonylating olefinically unsaturated compounds (X) by reacting a compound of Formula (X) with CO and a compound (XI) containing a hydroxyl group in the presence of (i) a catalyst containing a compound of Formula (I) or (ii) a catalyst system of Formula (VI); the use of compounds of Formula (I) as catalyst or component of a catalyst system in a process (i).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00822

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9619434	A	27-06-1996	AT	181725 T		15-07-1999
			AU	701935 B2		11-02-1999
			AU	4309596 A		10-07-1996
			BR	9510249 A		04-11-1997
			CA	2207672 A1		27-06-1996
			CN	1171098 A ,B		21-01-1998
			CZ	9701932 A3		18-02-1998
			DE	69510563 D1		05-08-1999
			DE	69510563 T2		25-11-1999
			DK	799180 T3		31-01-2000
			EP	0799180 A1		08-10-1997
			ES	2133837 T3		16-09-1999
			WO	9619434 A1		27-06-1996
			HU	77016 A2		02-03-1998
			JP	10511034 T		27-10-1998
			NZ	297842 A		28-01-2000
			US	6348621 B1		19-02-2002
<hr/>						
US 5179225	A	12-01-1993	CA	2034971 A1		06-08-1991
			DE	69105286 D1		12-01-1995
			DE	69105286 T2		13-04-1995
			EP	0441447 A1		14-08-1991
			ES	2064871 T3		01-02-1995
			JP	4215851 A		06-08-1992
			US	5166116 A		24-11-1992
			ZA	9100831 A		30-10-1991
<hr/>						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00822

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01J31/24 C07F9/6568 C07C67/38 C07F9/50

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01J C07F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 177 044 A (VAN DOORN JOHANNES A ET AL) 5. Januar 1993 (1993-01-05) Spalte 3, Zeile 62 -Spalte 4, Zeile 30 Spalte 2, Zeile 58 -Spalte 3, Zeile 47 Ansprüche 1-8,13-17	1-6,9-13
Y	---	7
A	---	8,14-19
P,X	WO 02 00669 A (BASF AG ;PAPP RAINER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD (DE)) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Ansprüche 2,4 Seite 48, Zeile 25 -Seite 49, Zeile 16; Ansprüche 16-20 Seite 62, Zeile 4,5; Ansprüche 23-25 Seite 23, Zeile 26-31	1-6, 8-12,14, 15
Y	---	7
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *' L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *' T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

30. Oktober 2002

11.11.02

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goebel, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WELCHER R P ET AL: "4-PHOSPHORINANONES II" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 27, Mai 1962 (1962-05), Seiten 1824-1827, XP001021630 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6
Y	---	7
A	GB 963 418 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8. Juli 1964 (1964-07-08) das ganze Dokument	1-6
Y	---	7
A	US 3 496 204 A (WINKLE JOHN L VAN ET AL) 17. Februar 1970 (1970-02-17) Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 3 Spalte 3, Zeile 34-52 Spalte 3, Zeile 68 -Spalte 4, Zeile 25 Spalte 5, Zeile 17-22 Spalte 4, Zeile 26-56 Spalte 1, Zeile 28-33 Spalte 7, Zeile 65-73 Beispiele 1-9; Tabelle	1,5-9, 12,14-19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1987-034019 XP002207576 & JP 61 291532 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL.)), 22. Dezember 1986 (1986-12-22) Zusammenfassung Seite 3	1,5-7,9, 10
A	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! ASINGER, F. ET AL.: "Joint action of elementary sulfur and gaseous ammonia on ketones. LXIII. Action of sulfur and ammonia on cyclic ketones. 7. The action of sulfur and ammonia on 1-phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-on" retrieved from STN Database accession no. 1969:11769 XP002207575 Zusammenfassung; Abbildung & MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, Bd. 99, Nr. 5, 1968, Seiten 1695-1704,	1-7
	---	-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 24444 A (BERENS ULRICH ;CHIROTECH TECHNOLOGY LTD (GB)) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 5; Anspruch 10 ---	7
A	VEEN VAN DER L A ET AL: "NEW PHOSPHACYCLIC DIPHOSPHINES FOR RHODIUM-CATALYZED HYDROFORMYLATION" ORGANOMETALLICS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 18, Nr. 23, 8. November 1999 (1999-11-08), Seiten 4765-4777, XP000964505 ISSN: 0276-7333 Schemata 1, 2 Zusammenfassung; Abbildungen 2,3 ---	9,10,12
A	EP 0 646 588 A (HOECHST AG) 5. April 1995 (1995-04-05) Seite 2, Zeile 37 -Seite 3, Zeile 34 Seite 4, Zeile 1-16; Anspruch 12 ---	9,10,12
A	WO 00 14055 A (BASF AG ;SLANY MICHAEL (DE); SCHAEFER MARTIN (DE); SCHULZ MICHAEL) 16. März 2000 (2000-03-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 36 -Seite 5, Zeile 8 Beispiele 1,3,4 Ansprüche 1-5 ---	8-19
A	WO 96 19434 A (EASTHAM GRAHAM RONALD ;TOOZE ROBERT PAUL (GB); ICI PLC (GB); WANG) 27. Juni 1996 (1996-06-27) das ganze Dokument ---	8-15
A	US 5 179 225 A (DRENT EIT ET AL) 12. Januar 1993 (1993-01-12) das ganze Dokument -----	8-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Der geltende Patentanspruch 8 bezieht sich auf eine generelle Verwendung der Verbindungen der Formel (I) als "Katalysatoren", wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine einzige Verwendung liefert. Im vorliegenden Fall fehlt dem Patentanspruch 8 die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Dessen ungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, da der angestrebte Schutzmfang, durch die nicht präzise definierten und dem technischen Fortschritt in zeitlich veränderbarer Weise unterworfenen Begriffe "Katalysator" bzw. "Bestandteil eines als Katalysator geeigneten Systems" bedingt, unklar ist. Daher wurde die Recherche auf den Teil des Patentanspruchs 8, welcher im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheint, nämlich:

die definierte Verwendung **ausschliesslich** in einem Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit CO und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7

betreffend Verbindungen der Formel (I) und ihre Herstellung.

2. Ansprüche: 9-13

betreffend als Katalysator geeignete Systeme (VI) erhältlich durch Umsetzung von einer Quelle von Metall-Ionen der VIII. Nebengruppe mit einer Verbindung der Formel (I).

3. Ansprüche: 8; 14-19

betreffend ein Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen (X) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (X) mit CO und einer eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung (XI) in Gegenwart (i) eines Katalysators enthaltend eine Verbindung der Formel (I) oder (ii) eines Katalysatorsystems der Formel (VI); die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) als Katalysator oder Bestandteil eines katalytischen Systems in einem Verfahren (i).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5177044	A	05-01-1993	NL	9002688 A	01-07-1992
WO 0200669	A	03-01-2002	AU WO	8188601 A 0200669 A2	08-01-2002 03-01-2002
GB 963418	A	08-07-1964	FR	1339413 A	04-10-1963
US 3496204	A	17-02-1970	US BE DE DE FR GB NL NL SE SE US US US US US	3400163 A 678614 A 1543471 A1 1667286 A1 1472711 A 1109787 A 6604094 A , B 7312880 A , B, 356692 B 345254 B 3420898 A 3440291 A 3496203 A 3501515 A 3502730 A	03-09-1968 29-09-1966 21-08-1969 19-05-1971 10-03-1967 18-04-1968 30-09-1966 26-11-1973 04-06-1973 23-05-1972 07-01-1969 22-04-1969 17-02-1970 17-03-1970 24-03-1970
JP 61291532	A	22-12-1986	JP JP	1007975 B 1525428 C	10-02-1989 30-10-1989
WO 9924444	A	20-05-1999	AT AU CA DE DE EP ES WO JP	206128 T 1041099 A 2307192 A1 69801841 D1 69801841 T2 1028967 A1 2162473 T3 9924444 A1 2001522855 T	15-10-2001 31-05-1999 20-05-1999 31-10-2001 16-05-2002 23-08-2000 16-12-2001 20-05-1999 20-11-2001
EP 0646588	A	05-04-1995	DE AT AU BR CA CN DE EP ES JP JP PL ZA	4333307 A1 189225 T 7430394 A 9403827 A 2132673 A1 1106816 A 59409100 D1 0646588 A1 2143515 T3 2644976 B2 7173183 A 305159 A1 9407456 A	06-04-1995 15-02-2000 13-04-1995 30-05-1995 31-03-1995 16-08-1995 02-03-2000 05-04-1995 16-05-2000 25-08-1997 11-07-1995 03-04-1995 15-05-1995
WO 0014055	A	16-03-2000	DE AU BR CA WO EP US	19840253 A1 5858999 A 9913404 A 2342170 A1 0014055 A2 1107947 A2 6346640 B1	09-03-2000 27-03-2000 22-05-2001 16-03-2000 16-03-2000 20-06-2001 12-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9619434	A	27-06-1996	AT AU AU BR CA CN CZ DE DE DK EP ES WO HU JP NZ US	181725 T 701935 B2 4309596 A 9510249 A 2207672 A1 1171098 A , B 9701932 A3 69510563 D1 69510563 T2 799180 T3 0799180 A1 2133837 T3 9619434 A1 77016 A2 10511034 T 297842 A 6348621 B1		15-07-1999 11-02-1999 10-07-1996 04-11-1997 27-06-1996 21-01-1998 18-02-1998 05-08-1999 25-11-1999 31-01-2000 08-10-1997 16-09-1999 27-06-1996 02-03-1998 27-10-1998 28-01-2000 19-02-2002
US 5179225	A	12-01-1993	CA DE DE EP ES JP US ZA	2034971 A1 69105286 D1 69105286 T2 0441447 A1 2064871 T3 4215851 A 5166116 A 9100831 A		06-08-1991 12-01-1995 13-04-1995 14-08-1991 01-02-1995 06-08-1992 24-11-1992 30-10-1991